

ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ПОСЛОЙНОГО АНАЛИЗА

С.М.Вовк, С.В.Кондратов, К.А.Соломко,
В.И.Власов, В.Л.Кошелев,
624051, Свердловская область, г.Заречный,
Техноцентр «Лазерная диагностика и
чистые технологии» НИКИЭТ

Вовк Сергей Мирославович - директор ГП
Техноцентр «Лазерная диагностика и чистые
технологии» НИКИЭТ, кандидат химических
наук.

Область научных интересов: прикладная
лазерная спектроскопия

Автор более 70-ти публикаций и 20-ти
патентов.

Кондратов Станислав Владимирович -
ведущий инженер Техноцентра «ЛП».

Соломко Константин Алексеевич - инженер
Техноцентра «ЛП».

Власов Владислав Иванович - руководитель
группы Техноцентра «ЛП».

Кошелев Виктор Леонардович - инженер
Техноцентра «ЛП»

*Проведен анализ возможностей использования
эмиссионной лазерной спектроскопии для послойного
анализа металлов. На примере созданной опытной ус-
тановки показаны основные проблемы данного метода
и пути их решения. Приведены некоторые эксперимен-
тальные данные, подтверждающие перспективность
метода. Рассмотрены сфера практического приме-
нения лазерного эмиссионного спектрометра.*

Приборы и методы контроля

Применение лазерного излучения в аналитических целях началось практически сразу же после появления первых образцов твердотельных импульсных лазеров. Одним из таких применений стало его использование для атомизации вещества и получения плазмы, являющейся источником аналитического излучения. По соотношению интенсивностей спектральных линий, соответствующих различным элементам, можно судить о содержании их в плазме и, соответственно, в образце. Впервые такое применение лазерного излучения в эмиссионной спектроскопии было продемонстрировано Brech и Cross[1]. Этот способ теперь хорошо известен как laser induced breakdown spectroscopy (LIBS).

Метод LIBS по сравнению с традиционными спектральными эмиссионными методами обладает рядом преимуществ:

1. С помощью этого метода возможен анализ элементного состава образцов, находящихся в различных агрегатных состояниях - твердом, жидком, газообразном.

2. Образцы могут быть диэлектриками и проводниками, это несущественно с точки зрения возникновения и генерации лазерной плазмы.

3. Малый размер зоны воздействия лазерного излучения (вплоть до 10 мкм) позволяет проводить локальный контроль элементного состава и определять профиль распределения элементов по поверхности образца.

4. Из-за небольшого объема испаряемого вещества для анализа требуются весьма малые количества образца.

5. Не требуется предварительная подготовка пробы, образцы могут быть любой формы, состояние поверхности не имеет значения.

6. Атомизация образца и генерация источника аналитического сигнала (лазерной плазмы) - одностадийный процесс.

7. Дистанционность атомизации позволяет проводить анализ *IN SITU*.

8. Многократное воздействие лазерного излучения в одну и ту же точку поверхности обеспечивает проведение послойного анализа.

Такое сочетание уникальных свойств в одном методе спектрального анализа естественно стимулировало большой интерес к нему со стороны исследователей. Было опубликовано большое количество работ, посвященных как изучению механизмов взаимодействия лазерного излучения с конденсированными телами, так и процессов, происходящих в лазерной плазме применительно к использованию такого источника излучения в

спектральном анализе. Даже был налажен выпуск серийных приборов, лазерных микроанализаторов, сочетающих лазерную атомизацию с искровым довозбуждением лазерной плазмы для анализа микровключений в геологических образцах.

Однако по мере накопления экспериментальных данных и практики использования приборов было выяснено, что как источник аналитического излучения лазерная плазма обладает сложной нестационарной динамической природой, ее характеристики сильно зависят от энергетических параметров лазерного излучения, таких как энергия в импульсе, длительность импульса и др. Нестабильность этих параметров приводила к худшим аналитическим характеристикам такого источника, по сравнению, например, с искровым. Также было выяснено, что в излучении лазерной плазмы присутствует сильное свечение сплошного спектра, ограничивая чувствительность анализа 10-2%, что потребовало разработки способов его подавления с применением дорогостоящего электронного оборудования. Развитие этого метода также было осложнено отсутствием серийно выпускаемых недорогих лазерных источников с параметрами воспроизводимости, надежности, габаритными характеристиками, предъявляемыми к узлам аналитических приборов. Поэтому интерес к данному методу постепенно угас. Продолжались лишь единичные экспериментальные работы, направленные на исследование применений метода в специфических условиях, где без его использования не обойтись.

Однако в настоящий момент лазерные технологии достигли того уровня, когда появились серийные, достаточно дешевые, компактные образцы твердотельных лазеров, которые обеспечивают выполнение вышеуказанных требований. Применение таких лазеров в приборах LIBS может позволить разработку multifunctional спектрометров **on line** [2] контроля, потребность в которых все больше ощущается в различных областях деятельности человека: в машиностроении, геологии, металлургии, экологии - там, где требуется быстрое получение данных об элементном составе разнородных образцов.

Эмиссионный спектральный анализ основан на том, что анализируемый образец каким-то источником энергии переводится в атомарное состояние, затем атомные пары разогреваются и переводятся в плазму. Оптическое излучение плазмы анализируется на предмет нахождения в нем спектральных линий, свойственных анализируемым элементам. Соотношение интенсивностей спектральных линий служит мерой количественного соотношения элементов в плазме и соответственно в образце.

В LIBS процессы атомизации и разогрева

атомного пара до плазменного состояния проходят в одну стадию. В течение одного лазерного импульса происходит нагрев части поверхности образца, ее плавление, испарение и разогрев до плазменного состояния. Плазма образуется в результате обратнотормозного поглощения лазерного излучения свободными электронами в поле ионов атомного пара. На поверхности образца образуется кратер. Температура, плотность электронов и излучательные характеристики образующегося лазерного факела существенно зависят от параметров импульса лазерного излучения - длительности, энергии, плотности мощности, реализуемой на поверхности анализируемой пробы. Использование коротких ($10 \div 50$ нс) импульсов с большой плотностью мощности ($10^7 \div 10^9$ Вт/см²) является оптимальным для LIBS. При таких условиях реализуется так называемый режим развитого испарения и осуществляется практически полная атомизация выброшенного вещества, причем образующаяся в результате конденсации аэрозольная фаза распространяется с меньшей скоростью, чем атомы и ионы. Также уменьшается влияние вещества мишени на результаты анализа, уменьшается масса выброшенного вещества, от импульса к импульсу параметры лазерного факела хорошо воспроизводятся. Однако в излучении лазерной плазмы присутствует мощный непрерывный фон, спектральные линии сильно уширены, и наблюдается самообращение линий, соответствующих резонансным переходам [3]. Это обусловлено высокой температурой (до $10 \div 20$ эВ) и большой электронной плотностью (до 10^{18} см⁻³) на ранних стадиях разлета плазмы. Фон существенно снижает пределы обнаружения в прямом лазерном спектральном анализе. Однако в результате ряда исследований было выяснено, что происходит как пространственная, так и временная дифференциация областей непрерывного (мешающего) и линейчатого (полезного) излучения лазерного факела [4,5,6]. Это связано с динамикой разлета лазерного факела и взаимодействием его плазмы с лазерным излучением, при котором происходит определенная локализация зон горячей и остывающей разлетающейся плазмы, взаимодействующей с окружающей атмосферой как макро-, так и микроскопически. Горячая зона, интенсивно излучающая сплошной спектр, локализована вблизи поверхности образца и существует короткое время - порядка $100 \div 300$ нс. С помощью применения определенной геометрии сбора излучения плазмы лазерного факела, при которой оптические оси направления сбора и лазерного пучка перпендикулярны друг другу, удается существенно снизить влияние фона. Также существенно улучшает характеристики метода использование окружающей атмосферы понижен-

ного давления и определенного состава. Например, применение в качестве буферного газа тяжелых инертных газов увеличивает отношение сигнал/шум в десятки раз. Однако такие модификации метода существенно ограничивают сферы его применения. Наиболее подходящим, по нашему мнению, следует считать способ временного выделения полезного, линейчатого излучения лазерной плазмы, что позволяет повысить аналитические характеристики метода без существенного ограничения его преимуществ. Оптимальные временные задержки регистрации излучения выбранных для анализа спектральных линий зависят от начальной температуры лазерной плазмы, ионного заряда частицы, излучающей линию, и от энергии верхнего уровня излучательного перехода. В каждом конкретном случае необходимо подбирать временные параметры регистрирующей аппаратуры [7,8].

Если для анализа используется многократное действие лазерного излучения, то необходимо также учитывать и влияние номера импульса на параметры лазерной плазмы. В [5] было показано, что в течении первых нескольких десятков импульсов происходит очистка поверхности, параметры лазерного факела плохо воспроизводятся, что негативно сказывается на результатах анализа, поэтому первые импульсы не регистрируются. На параметры плазмы должно влиять также то обстоятельство, что по мере углубления кратера от импульса к импульсу происходит переход от сферического режима разлета плазмы к плоскому, так как стенки кратера ограничивают разлет в боковом направлении. Как изменятся параметры плазмы в этом случае - неизвестно, потому что детальных исследований не проводилось, а тем не менее эти процессы будут играть определяющую роль при послойном лазерном спектральном анализе.

Таким образом, хотя метод LIBS достаточно хорошо проработан и многие его особенности освещены в оригинальных работах, остается открытым вопрос о возможности его применения в приборах **on line** контроля. Из общих соображений совершенно очевидно, что в таком приборе будет применяться компактный возбуждающий лазер с типичными параметрами: длина волны излучения около 1 мкм, длительность импульса 15÷30 нс, энергия в импульсе 20÷50 мДж и частота следования импульсов 10÷30 Гц. Также должен быть использован компактный спектральный прибор с разрешающей способностью не лучше 0,03 нм. Конечно, наиболее оптимальным вариантом системы регистрации в таких приборах является многоканальная, однако не исключена возможность применения - как более дешевой - одноканальной регистрации со сканированием по спек-

тральному диапазону. В таком приборе также простой должна быть система ввода образцов с несложным механизмом их позиционирования.

На протяжении ряда последних лет в Техноцентре «ЛТ» НИКИЭТ проводились работы по созданию и методическим отработкам прибора в котором реализован метод **LIBS**. Конкретно поставленная задача заключалась в оценке возможностей прибора для послойного анализа металлов: т.е. каким образом быстро, достоверно и относительно недорого измерить профиль распределения концентрации того или иного элемента. Подобного рода задачи весьма актуальны во многих областях современной промышленности - например, в технологиях термохимической обработки деталей из низколегированных сталей, когда заданный профиль содержания углерода во многом определяет механические свойства поверхности. Возможность послойного анализа с помощью лазерной атомизации проистекает из самой природы такого типа воздействия, при котором последовательно - импульс за импульсом - удаляется определенный слой поверхности, толщиной в зависимости от параметров лазерного импульса от сотых долей микрона до долей миллиметра. Подобная возможность продемонстрирована в ряде работ. Однако детальных исследований процессов, происходящих при воздействии лазерного излучения на поверхность металлов, применительно к специфике послойного анализа не проводилось. Требования, предъявляемые к послойному элементному анализу - такие как адекватная связь полученного аналитического сигнала о концентрации анализируемого в образце элемента с глубиной и толщиной слоя, от которого получен данный сигнал - находятся в определенном противоречии с механизмом разрушения образца в зоне воздействия лазерного излучения. При подобном воздействии происходит плавление, испарение части материала образца и удаление ее из образующегося при этом кратера. Одновременно имеет место некоторая модификация состава вещества дна кратера за счет диффузионных процессов в расплаве, на который также действует образующаяся лазерная плазма. Вследствие этого одной из задач была необходимость подобрать режимы воздействия, при которых происходит последовательное углубление кратера, но указанная модификация минимальна.

В результате проведенных работ был создан лазерный анализатор профиля углерода, в котором в полной мере реализованы последние достижения в понимании процессов, происходящих при воздействии мощного лазерного излучения на твердую преграду - как в объеме образца подвергаемого такому воздействию, так и в образующейся над его поверхностью лазерной плазме.

Использование в приборе уникального лазерного атомизатора позволило создать методику послойного анализа содержания углерода в сталях.

Разработанный в Техноцентре «ЛТ» прибор, блок-схема которого изображена на рис. 1,

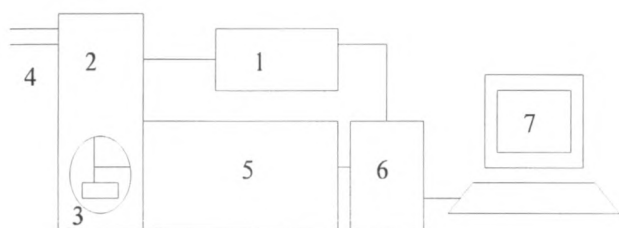


Рис. 1

Блок-схема лазерного анализатора профиля углерода.

1 - лазерный излучатель; 2 - оптическая система; 3 - образец;
5 - спектральный прибор; 6 - электронная система управления;
7 - компьютер.

включает в себя три основных компонента: атомизатор с системой фокусировки, спектральный анализатор, а также связанный с компьютером контроллер управления и регистрации.

Пучок от лазерного излучателя (1) фокусируется оптической системой (2) на поверхность анализируемого образца (3). Образец помещается в газовую камеру, которая может наполняться буферным газом до давления $0.01 \div 5$ атм. (Использование буферного газа позволяет осуществлять моделирование многих технологических процессов.) При этом есть возможность визуального наблюдения точки воздействия, для чего служит микроскоп (4) с увеличением $5\times$. Камера устроена так, что позволяет установить необходимую точку анализа без нарушения герметичности. Образующаяся в результате воздействия излучения плазма лазерного факела служит источником спектра для спектрального прибора (5), специально созданного с целью измерения соотношения интенсивностей спектральных линий. Спектральный прибор имеет два измерительных канала, автоматически настраиваемых на линии углерода и железа. Интенсивности спектральных линий измеряются ФЭУ. Для анализа сигнала с ФЭУ используется система временного выделения полезного сигнала, т.е. в качестве аналитического используется определенная временная часть импульса излучения спектральной линии. При этом временные параметры на измерительных каналах оптимизированы для соответствующей линии.

Образец подвергается многократному воздействию импульсного лазерного излучения, вследствие чего происходит последовательное углубление образующегося лазерного кратера. Толщина углубления за один импульс может динамически устанавливаться на заданную величину в пределах $0,05 \div 0,5$ мкм. Одновременно за каждый лазерный импульс происходит измерение отноше-

ния интенсивностей спектральных линий углерода и железа. Программное обеспечение на основе полученных ранее на тестовых образцах зависимостей «номер импульса - глубина кратера» и «отношение спектральных линий - концентрация углерода» определяет профиль углерода, т.е. искомую зависимость «глубина - концентрация углерода».

Для проверки правильности методики на образцах, подвергнутых нитроцементации, анализ профиля содержания углерода проводился несколькими методами. Основной состав образца, полученный из его зоны, не подвергнутой термической обработке, измерялся с помощью многоканального рентгеновского энергодисперсионного анализатора Link AN1000, установленного на растровом электронном микроскопе JEM-2000EX, анализ проводился при ускоряющем напряжении 20 кВ в режиме раstra 100×100 мкм. Элементный состав приведен в таблице А.

Таблица А

Номер измерения/ элемент (%)	Fe	Mn	Ti	V
1	98.7	1.2	<0.1	0
2	98.6	1.0	<0.2	<0.2
3	98.5	1.5	<0.1	<0.1
Среднее	98.6	1.2	<0.1	<0.1

По составу материал образца близок к сталям марок 18Г2АФ, 18Г2АФД, 25Г2С, 35ГС, 25Г.

Порядок определения профиля углерода был следующим. Вначале была проведена калибровка прибора по глубине. На специально подобранном образце была определена зависимость толщины слоя, удаляемого за один импульс, от варьируемого параметра, определяющего работу лазерного излучателя; атомизация проводилась в течении 100 импульсов. Затем измерялась глубина образовавшегося кратера путем получения среза по его оси и определения глубины с помощью измерительного микроскопа.

Далее была произведена калибровка прибора по измерению концентрации углерода с помощью стандартных образцов, процентное содержание углерода в которых приведено в таблице В

Таблица В

Образец	Концентрация углерода, %
UG2	0.017
UG3	0.967
UG4	0.64
UG5	0.152
UG8	0.072

Измерения на каждом образце производилось 10 раз. Полученная зависимость показана на рис.2.

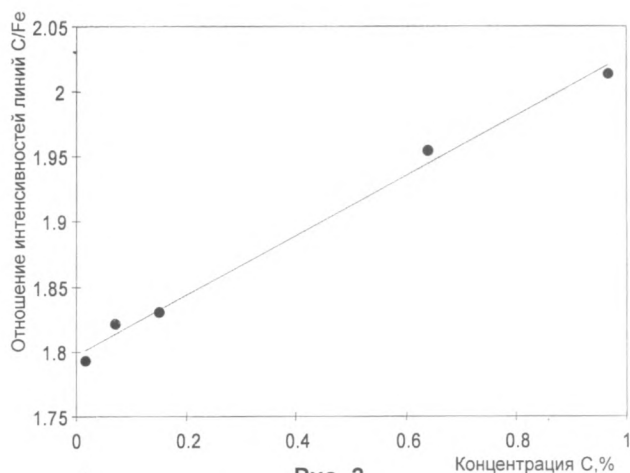


Рис. 2
Калибровочная кривая для углерода

После проведения калибровок определялся профиль углерода на тестовом образце, не подвергнутом никакой дополнительной подготовке. Обработанная с помощью специально созданного программного обеспечения прибора зависимость «глубина - концентрация» приведена на рис. 3.

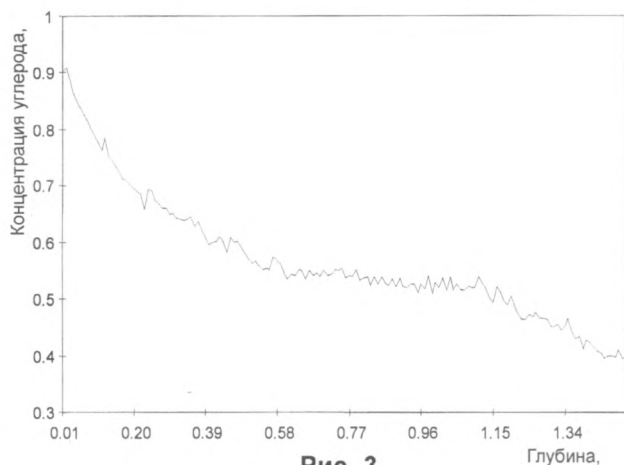


Рис. 3
Концентрационный профиль содержания углерода на тестовом образце.

Поскольку воздействие прибора на поверхность образца минимально (диаметр лазерного кратера составил 0,3 мм), для проверки правильности метода со стороны этой же поверхности проводилось измерение послойного распределения концентрации углерода методом автоматического кулонометрического титрования на экспресс-анализаторе АН-7529, определяющем содержание углерода в сталях и сплавах в пределах 0,03-4,0 % с погрешностью 0,01-0,02%.

В качестве образцов для проведения анализа использовали фольги размером 1,5÷4,2 мм и толщиной 0,15÷0,2 мм, вырезанные из разных по толщине участков поверхности, ранее подвергнутой анализу на описанном приборе. На

рис.4 сведены вместе результаты анализа, полученные на разработанном приборе и химическим методом.

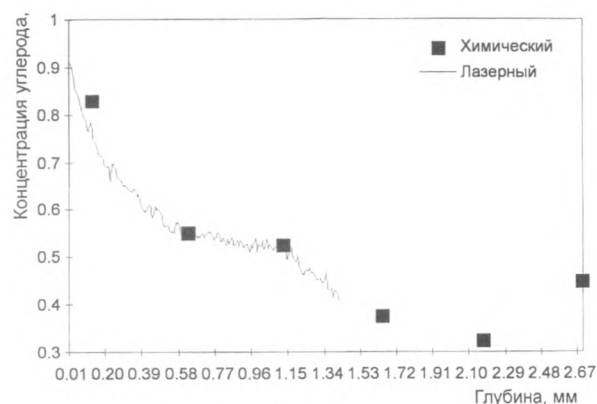


Рис. 4
Сравнительные результаты анализа послойного распределения углерода, полученные лазерным и химическим методами

Как можно увидеть из графика, результаты лазерного анализа прекрасно совпадают с результатами анализа химического. Таким образом, можно сделать вывод о верности метода лазерного послойного анализа профиля содержания углерода в сталях с помощью описанного прибора, так как идентичность с результатами химического анализа является стандартным тестом на правильность.

Описываемый прибор создавался под конкретную задачу - послойный анализ содержания углерода в деталях, используемых в автомобильной промышленности для контроля качества их термообработки. Однако необходимо отметить, что метод может быть применен не только для послойного анализа углерода. Изменив спектральную часть прибора, можно анализировать содержание любых других элементов, доступных для спектрального анализа. Тогда сфера его применения может быть существенно расширена. Такой прибор можно будет применять, например, в следующих областях:

- контроль толщины покрытий на проводящих и непроводящих материалах.
- контроль за качеством горячего проката из черных сплавов: толщина слоя, обедненного углеродом, во многом определяет свойства деталей из такого проката.
- контроль за процессом нитроцементации.
- контроль за профилем содержания легирующих добавок в производстве полупроводников.
- анализ толщины и состава полимерных покрытий и контроль их качества.

При изменении оптической системы прибор позволяет производить дистанционный анализ IN SITU. В этом случае возможен динамический контроль над технологическими процессами в вы-



Эмиссионный спектрометр с лазерной атомизацией, представленный на конференции итальянского металлургического общества в г.Болонья, Италия.

шеуказанных областях. Например, прибор можно установить непосредственно на печь, в которой детали подвергаются нитроцементации. В этом случае появляется уникальная возможность динамического слежения за толщиной и профилем получаемых в результате технологического процесса упрочняющих слоев. При включении прибора в систему обратной связи возможна более оптимальная реализация технологического процесса.

Кроме того, уникальный лазерный атомизатор может быть использован как источник частиц анализируемого образца в таких методах, как индуктивно-связанная плазма (ICP), масс-спектрометрия, атомная абсорбция (AAS) и других, существенно расширяя область их применения в возможности проведения послойного анализа. В этом случае аналитические возможности послойного анализа будут определяться возможностями указанных методов. Такое использование атомизатора возможно без существенной переделки приборов, реализующих эти методы.

Наконец, допустима также опционная комплектация приборов дополнительным лазерным атомизатором. Таким образом, перспективные сферы применения прибора и его основной части - лазерного атомизатора - чрезвычайно широки и могут быть расширены по мере появления новых задач контроля и анализа поверхностных слоев.

ЛИТЕРАТУРА.

1. F.Brech and L.Cross.// Applied Spectroscopy. 1962. Vol.16. №1. P.59.
2. M.H.Shimazu.// Fotonics Spectra. Jan.1994. Vol.28. Issue 1. P.122.
3. R.H. Scott and A. Strashiem.// Spectrochimica Acta. 1970. Vol. 25B. P.311.
4. C.D.Allemand.// Spectrochimica Acta. 1971. Vol. 27B. P.185.
5. R.H. Scott and A. Strashiem.// Spectrochimica Acta. 1971. Vol. 26B. P.707.
6. T.Ozaki, T. Takahachi, Y.Iwai, K.Ganji and E.Sudo. // Transactions ISJI. 1984. Vol.24. P.455.
7. K.J.Grant, G.L.Paul and J.A.O'Niel.// Applied Spectroscopy. 1990. Vol.44. №9. P.1711.
8. D.A.Cremerst and L.J.Radziemski.// Analytical Chemistry. 1983. Vol.55B. P.1252.
9. Д.В.Власов, А.М.Прохоров, Д.Ю.Ципенюк, П.И. Ивашкин.// Журнал Прикладной Спектроскопии. 1991. Т.55. №6. С.919.
10. Л.Г.Сухов.// Квантовая Электроника. 1984. Т.11. №11. С.2246.